

研究活動 ? . 物性実験グループ ?-6 構造科学グループ

雑誌名	年次研究報告
巻	2017
ページ	240-248
発行年	2018-09
URL	http://hdl.handle.net/2241/00153490

IX-6. 構造科学グループ

教授 西堀 英治

教授 Iversen, Bo (海外教育研究ユニット招致)

助教 笠井 秀隆

助教 Hathwar, Venkatesha Rama (海外教育研究ユニット招致)

大学院生 6名

【 1 】 原子のシート間にはたらく相互作用の観測に成功 ～層状物質の機能発現に関与する電子分布を可視化する～

近年、炭素原子のシートであるグラフェンに代表されるような、原子のシートやそれらが積み重なった層状物質が注目され、研究が盛んに行われている。これらの物質の重要な性質の一つは、「ファンデルワールス力」と呼ばれる原子のシートとシートとの間の弱い相互作用であり。この力が弱いために、黒鉛のグラファイトからスコッチテープで1枚の原子からなるシートであるグラフェンをはがすことができる。また、異なる原子のシートを積み重ねたり、原子シートの中に原子や分子を挟んで、様々な機能を発現させることもできる。こうした材料設計のためには、原子のシート間の相互作用を正確に予測・観測することが重要である。

理論計算は、現代の物質の設計、機能予測に不可欠であり。中でも、物質科学において現在広く使われている密度汎関数理論は、基底状態の電子密度の計算によって多くの物質の性質の予測に成功しており、例えば、グラフェンが筒状に丸まったカーボンナノチューブの原子配列によって電気的性質が異なることを、実験より先に予測している。密度汎関数理論は汎関数の改善によって精度が向上し、実験データ解析に理論計算で得たパラメータを用いるほどになってきている。

しかしながら、現状の理論計算方法は、ファンデルワールス力の予測には適していない。シート状物質においてファンデルワールス力が生じる原因は、電子分布の瞬間的なゆらぎが離れた原子の電子分布の偏りを誘起することが1つ挙げられる。こうした瞬間的なゆらぎによる長距離の電子相関は、安定した電子の分布に基づく理論では予測が難しく、いまだ手法の開発が続けられている。また、開発した手法の成否は、実験による証明が望ましいものの、このような弱い力を原子や電子のスケールで観測した例はまだ報告されておらず、現時点では、シート間の距離や、シートのはがしやすさから推察するにとどまっている。

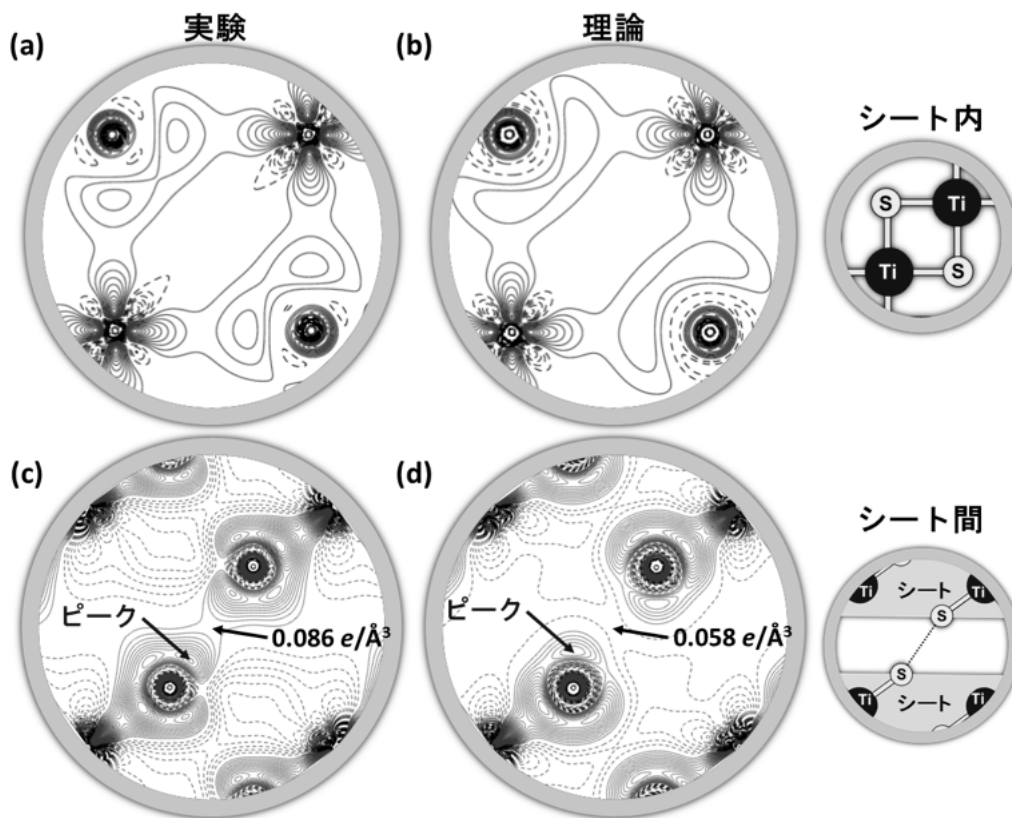
本研究では、世界最高性能の放射光を発生することができる SPring-8 の放射光により、原子のシート間にはたらく相互作用の観測を行った。

大型放射光施設 SPring-8 の単結晶構造解析ビームライン BL02B1 の大型湾曲イメージングプレートカメラを用いて、波長 0.248\AA の高エネルギーX線により、層状物質 TiS_2 の単結晶X線回折データを測定した。多極子展開解析を用いて TiS_2 全体の電子密度分布を観測し、トポロジカル解析などの解析手法により化学結合を評価した。また、観測値を検証するため

に、理論計算でも TiS_2 の電子密度分布を求め、観測値と同じ手法で解析した。

図 1 に(a)実験と(b)理論計算で観測されたシートを構成する Ti 原子と S 原子の電子の分布を示す。Ti 原子から S 原子の方向に電子のピークがあり、S 原子から Ti 原子の方向にも電子のピークがある。このピークは実験と理論の両方で存在する。ピークとピークの間の原子間の鞍点の電子密度の値は観測値が $0.429 \text{ e}/\text{\AA}^3$ で理論計算が $0.421 \text{ e}/\text{\AA}^3$ であり、高い精度で一致した。このことから、観測した電子の分布が 0.1 立方ナノメートルの空間中に電子 1 個の精度であることと、理論予測の正確性が裏付けられた。

図 1 に(c)実験と(d)理論計算で観測されたシート間の電子分布を示す。実験にはシート間の S 原子の間に電子のピークがある。一方、理論ではシート間の S 原子の間から少しずれたところにピークがある。原子間の鞍点の電子密度の値は観測値が $0.086 \text{ e}/\text{\AA}^3$ で理論計算が $0.058 \text{ e}/\text{\AA}^3$ であり、その差は $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ である。実験の方が理論よりもシート間の S 原子同士の電子のつながりが強いことがわかった。また、トポロジカル解析からは S 原子の電荷の偏りが 10 倍異なることも観測された。



本研究は、理論計算が難しい、原子のシート間の弱い相互作用を精密に観測することに成功した。ファンデルワールス力などの弱い相互作用を予測する計算方法は、これまで、計算結果を検証するための実験データが存在しなかったために、開発が進んでいなかった。今回観測した電子分布は、そのような理論計算法の検証に有用な実験データとなり得る。

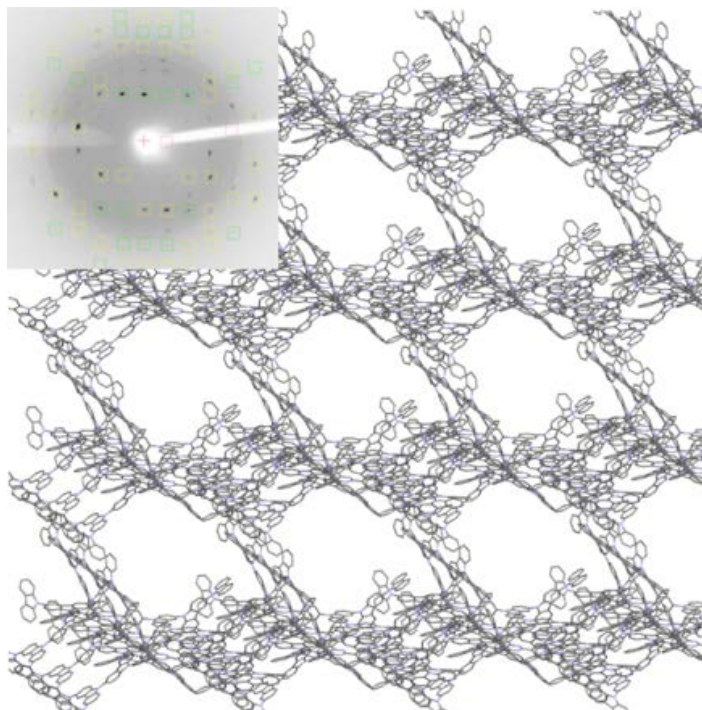
本研究は Nature Materials 誌に掲載され、筑波大学、SPring-8 の共同でプレスリリースを行った。

【 2 】 溶媒蒸気の識別が可能な新しい分子集合体材料を作成 ―取り込む分子に応じて蛍光が大きく変化する多孔性 dendrimer 結晶―

蛍光プローブは、神経ガスや重金属イオン、蛋白質、遺伝物質など、さまざまな分子の識別に用いられる。蛍光センシングは、蛍光消光、発現、強度変化、励起エネルギー移動型などのタイプに分けられる。蛍光発現型で、固体状態で使用可能な蛍光センサーは実用的に重要である。発光色変化を伴う蛍光センシングは、複数の検体を識別可能であることから、その特性をもつ材料開発が進められている。特に、表面積が大きくてナノメートルサイズのチャンネルを有する多孔性材料が、ガスや蒸気のセンシングで期待されている。

物質工学域の山本洋平教授の研究グループは、 π 共役 dendrimer とよばれる巨大分子から、多孔質の結晶性ファイバーを作成した。dendrimer のコア部位には電子受容性のトリアジンが、シェル部位には電子供与性のカルバゾール dendron が用いられている。この分子は、熱活性化遅延蛍光を示し、塗布型有機 EL 素子のホール輸送層／発光層の応用が検討されている。溶液中における自己組織化挙動を検討した結果、蒸気拡散法によりファイバー状の構造体を形成することが分かった。

ファイバーの単結晶および粉末 X 線回折を SPring-8 の BL02B1、BL02B2、BL26B2 の複数のビームラインを使用して行った。その結果、ファイバーは長軸方向に 1 次元のナノサイズのチャンネルを有することが明らかになった。



窒素ガス吸着測定より、このファイバーは 650 m²/g 以上の BET 表面積を示した。この多孔性ファイバーを様々な溶媒蒸気に晒して蛍光観察を行ったところ、ほとんどの溶媒蒸気で蛍光発現が観測され、溶媒の種類により色が変わることがわかった。

本研究は Chem. Comm 誌に掲載され、筑波大学でプレスリリースが行われた。

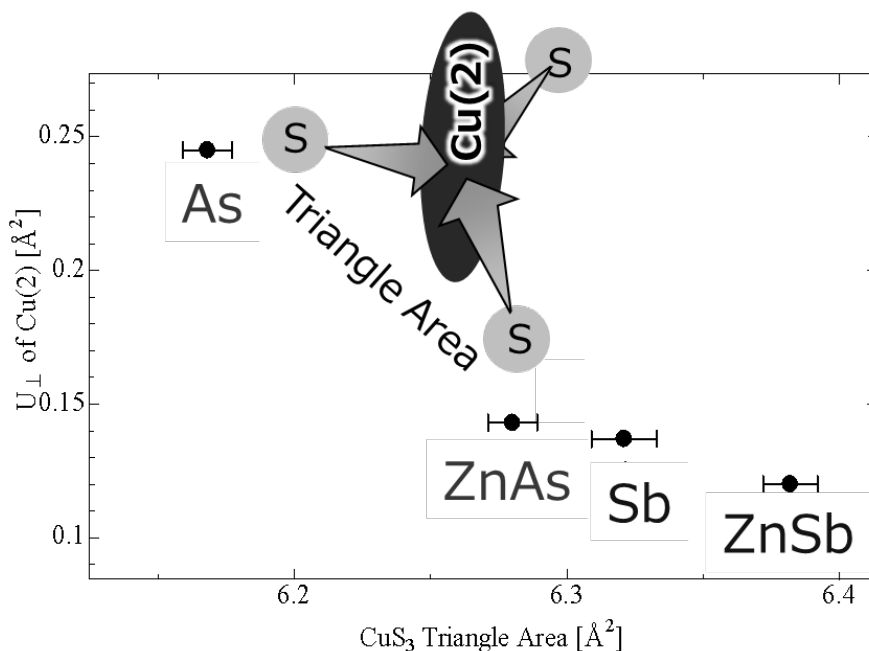
【 3 】 高効率な熱電変換を可能にする新しいタイプの大振幅原子振動の検出

エネルギー問題の解決法として、光・熱・振動などを利用する発電技術の研究開発が盛んに行われている。熱電発電は、熱電材料（固体）を用いて未利用廃熱を電力として回収する技術であり、省スペース・長寿命などの長所がある。高効率な熱電発電には、ゼーベック係が大きく、電気伝導率は高く、熱伝導率は低い材料が必要ある。

産総研と北陸先端科学技術大学院大学、広島大、九大、理研などのグループは天然に存在する硫化銅鉱物のテトラヘドライト ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) が高効率な熱電材料であることを発見した。さらに、この材料ではイオウ原子からなる三角形内の銅原子が面外方向にラットリングすることが低い熱伝導率の起源であると提案した。しかし、何故ラットリングが生じるのか原因は分からなかった。

今回、4種類のテトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{As}_4\text{S}_{13}$ を合成し、それらの結晶構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 における粉末X線回折実験で、格子振動を大強度陽子加速器施設 J-PARC の BL14 AMATERAS における粉末中性子非弾性散乱実験で調べた。さらに、電子状態を第一原理計算で調べた。

これらの実験から、すべての試料で Cu 原子は S 原子の三角形 (S3 三角形) に垂直な方向にラットリングし、振幅とエネルギーが試料ごとに異なることが分かった。結晶構造パラメーターとラットリングの振幅を比較したところ、S3 三角形の面積が小さいほど、振幅の大きさを表す原子変位パラメーターが大きいことが分かった。また、S3 三角形の面積が小さいほど、ラットリングエネルギーが下がることも分かった。これらの結果から、テトラヘドライトにおける Cu 原子のラットリングは、S3 三角形内で化学的圧力を受けた Cu 原子が三角形の面外に逃れようとして生じたものと判明した。



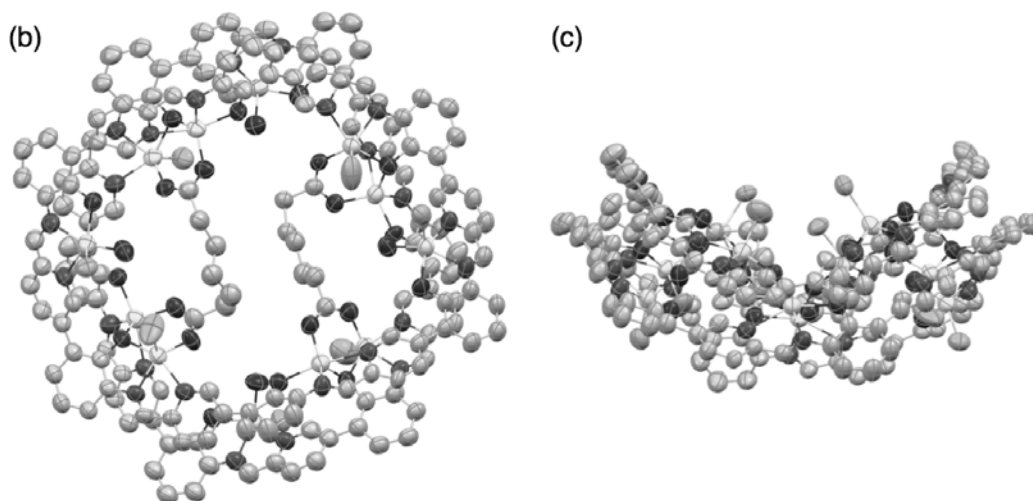
また、Cu 原子の振幅が大きくなると、振動の先に位置する Sb 原子または As 原子の振幅も大きくなることも観測された。第一原理計算により Sb 原子や As 原子がローンペアを持つことが知られている。このローンペアを介して Cu 原子のラットリングが Sb および As 原子を揺らしていると考えられる。以上のように、Cu 原子のラットリングとローンペアを介した原子振動によって格子振動が乱され熱が散乱されることが、テトラヘドライトの熱伝導率が低いことの原因と考えられる。

この研究は *Advanced Materials* 誌に掲載され、JST でプレスリリースが行われた。

【 4 】多数の金属で分子を捕まえる大環状分子の構造決定

他の分子を捕まえる能力を持つ分子はホスト分子と呼ばれ捕まえる分子（ゲスト分子）に合う、形・大きさのポケットを持つことが知られている。適切な設計により、狙ったゲスト分子との特異的な相互作用を生み出すことができ、物質の選択的な分離や反応、化学センサー、薬物送達システムなどに利用されている。天然および人工のホスト分子の多くは、水素結合など弱い相互作用を分子認識に使用する。より強い結合や相互作用を組み合わせれば精密な分子認識が可能になる反面、反応性が高くなり合成が困難になる。

筑波大学数理物質系化学域の鍋島教授のグループは *o*-アミノフェノールと 2-ホルミルピリジンから作られる 3 座のキレート配位部位 pap を 6 つもつ大環状配位子 hexapap を設計・合成した。この大型分子の構造決定を SPring-8 の生体高分子用ビームライン BL26B2 で行った。



その結果、明らかにした構造から大環状分子 Zn-hexapap は、特定の長さのジカルボン酸を配位結合で捕まえると、双極放物面状に歪んだ形で 2 分子が積み重なる興味深い構造をつくることがわかった。元の Zn-hexapap は対称性の高い分子で六角形とみなすことができ、6 つの亜鉛原子はそれぞれ同一の結合状態にある。波状に積層した構造を作ること、Zn-hexapap の亜鉛原子は分子内で 3 種類の異なる結合状態におかれ、亜鉛原子はそれぞれ異なった様式でジカルボン酸分子と相互作用することができることが分かった。Zn-hexapap の 2 量体の内孔には 12 個の亜鉛と 20 個の結合可能な配位サイトが集積されていた。2 分

子のジカルボン酸は、そのうち特定の亜鉛原子の配位サイトに選択的に結合していた。

この研究は、Nature Communications に掲載され、2017 年 7 月に筑波大学よりプレスリリースされた。

【 5 】 SPring-8 パートナーユーザー活動

SPring-8 において、粉末回折ビームライン BL02B2 および単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。装置の高度化とユーザー利用の拡大が主目的である。本年度は 2015 年より立ち上げに協力してきた粉末回折ビームラインにおいて、新しいピクセル型半導体検出器 MYTHEN の立ち上げに一区切りをつけ、論文発表を行った。

単結晶 BL では、今年度で最終年度であった。昨年筑波大学でワークショップを行い、意見を集約して施設に要求してきた新しい半導体検出器の納入が決定した。このため、単結晶のパートナーユーザー課題をさらに 1 年延長することになった。来年度 1 年間の計画を施設に提出した。

【 6 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター (Center for Materials Crystallography: CMC) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致の PI として承知し研究を進めている。本年度 7 月に笠井秀隆助教が国際テニユアトラック教員としての派遣期間を終了し日本に戻った。笠井は派遣期間中に放射光施設の装置の立ち上げ、ドイツ Petra-III での超臨界ナノ材料合成その場観察、構造研究、電子密度研究など多くの研究成果を上げた。

今年も、SPring-8 のパートナーユーザー活動を始め多くの国際連携を行った。今年度の 10 月にはデンマークで CMC の Annual Meeting が開催され、西堀、笠井、出口（大学院生）、佐々木（大学院生）が参加した。西堀、笠井、出口は口頭発表を行い CMC のメンバーとの親交を深めた。また、CMC で進められている超臨界ナノ材料合成その場観察のプロジェクトを日本で立ち上げ、開始した。

< 論文 >

(査読論文)

1. Sae Nakajima, Ken Albrecht, Soh Kushida, Eiji Nishibori, Takashi Kitao, Takashi Uemura, Kimihisa Yamamoto, Uwe H. F. Bunz, Yohei Yamamoto. A fluorescent microporous crystalline dendrimer discriminates vapour molecules. Chemical Communications 54, 2534-2537, 2018.
2. H. Kasai, K. Tolborg, M. Sist, J. Zhang, V. R. Hathwar, M. Ø.Filsø, S. Cenedese, K. Sugimoto, J. Overgaard, E. Nishibori and B. B. Iversen. X-ray electron density investigation of chemical bonding in van der Waals materials, Nat. Mater.,17, 249, 2018. Feb.
3. K. Suekuni, C. H. Lee, H. I. Tanaka, E. Nishibori, A. Nakamura, H. Kasai, H. Mori, H. Usui, M. Ochi, T. Hasegawa, M. Nakamura, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, K. Kaneko, H. Nishiate, K.

- Hashikuni, Y. Kosaka, K. Kuroki and T. Takabatake. Retreat from Stress: Rattling in a Planar Coordination. *Adv. Mater.*, inpress.
4. T. Usuki, M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori, and H. Nishihara. Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor–Acceptor–Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press.
 5. M. Fugel, D. Jayatilaka, E. Hupf, J. Overgaard, V. R. Hathwar, P. Macchi, M. J. Turner, J. A. K. Howard, O. V. Dolomanov, H. Puschmann, B. B. Iversen, H-B. Burgi, S. Grabowsky, Probing the accuracy and precision of Hirshfeld atom refinement with HART interfaced with Olex2. *IUCRJ*, 5, 32, 2018
 6. H. Kasai, L. Song, H.L. Andersen, H. Yin & B.B. Iversen. Multi-temperature structure of thermoelectric Mg₂Si and Mg₂Sn. *Acta Crystallographia B* **73**, 1158, 2017
 7. Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono and Takahiro Kondo. Formation and Characterization of Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB₂ by Cation Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 13761-13769, 2017.
 8. K. Tolborg, M. R. V. Jørgensen, S. Christensen, H. Kasai, J. Becker, P. Walter, A.-C. Dippel, J. Als-Nielsen & Bo B. Iversen, Accurate charge densities from powder X-ray diffraction - a new version of the Aarhus vacuum imaging-plate diffractometer *Acta Crystallogr. B* **73**, 521, 2017.
 9. Takamasa Tsukamoto, Risa Aoki, Ryota Sakamoto, Ryojun Toyoda, Masaki Shimada, Yohei Hattori, Yasutaka Kitagawa, Eiji Nishibori, Masayoshi Nakano and Hiroshi Nishihara. Mechano-, thermo-, solvato-, and vapochromism in bis(acetato- κ^{1O}) [4'-(4-(diphenylamino)phenyl)-] (2,2':6',2''-terpyridine- κ^3N, N', N'')zinc(II) and its polymer. *Chem. Comm.* 53, 9805-9808, 2017.
 10. Shogo Kawaguchi, Michitaka Takemoto, Keiichi Osaka, Eiji Nishibori, Chikako Moriyoshi, Yoshiki Kubota, Yoshihiro Kuroiwa, and Kunihiro Sugimoto. High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8. *Rev. Sci. Instr.* 88, 085111, 2017.
 11. Shunsuke Kitou, Tatsuya Fujii, Tadashi Kawamoto, Naoyuki Katayama, Sachiko Maki, Eiji Nishibori, Kunihiro Sugimoto, Masaki Takata, Toshikazu Nakamura, and Hiroshi Sawa. Successive Dimensional Transition in (TMTTF)₂PF₆ Revealed by Synchrotron X-ray Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 119, 065701, 2017.
 12. T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori, T. Nabeshima, Molecular recognition by multiple metal coordination inside wavy-stacked macrocycles. *Nature Communications*, 8, 129, 2017 doi: 10.1038/s41467-017-00076-8.2017

13. M. Tsuchiya, R. Sakamoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, Y. Hattori, K. Sugimoto, E. Nishibori, H. Nishihara, beta-IminoBODIPY oligomers: facilely accessible pi-conjugated luminescent BODIPY arrays. Chem. Comm. 53, 3509-7512, 2017

<国際会議>

1. Eiji Nishibori, "Accurate structural studies of functional materials using synchrotron radiation X-ray powder diffraction" The International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-10), Crowne Plaza Nanchang Riverside, Nanchang, China. 4-7, Nov. 2017 (**Plenary lectures**)
2. Eiji Nishibori, " Observation of π electron in metal hexaboride through X-ray charge density ". 2nd International Conference on Applied Crystallography, Hilton Chicago North Shore Conference Center, Chicago, USA, October 16-17, 2017
3. Eiji Nishibori, " High resolution charge density of metal hexaborides." 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India. 21-28 August 2017.
4. Yuka Deguchi, "Accurate structures of diamond under high- pressure and temperature." 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India. 21-28 August 2017.
5. Hidetaka Kasai, "Charge density study of van der waals-layered MoS₂ and TiS₂" 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India. 21-28 August 2017.
6. Tomoaki Sasaki, "Ultra-high reciprocal resolution X-ray diffraction of Al and Cu" 24th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India. 21-28 August 2017.
7. Yuka Deguchi, "High pressure studies of Diamond", Center for Materials Crystallography, Annual Meeting, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark, October 2nd – 3rd, 2017
8. Eiji Nishibori, "Accurate structural studies using SPring-8 data.", Center for Materials Crystallography, Annual Meeting, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark, October 2nd – 3rd, 2017
9. Hidetaka Kasai, "Charge density of ZnSb", Center for Materials Crystallography, Annual Meeting, Aarhus University, DK-8000 Aarhus C, Denmark, October 2nd – 3rd, 2017
10. Hidetaka Kasai, "X-ray Electron Density Investigation of van der Waals Gap Interaction in TiS₂", APS March Meeting 2018, Los Angeles Convention Center (LACC), Los Angeles, CA, March 5-9, 2018

<国内会議>

1. Eiji Nishibori, Bo Iversen et al, "Application of synchrotron radiation in materials crystallography", SPring-8 シンポジウム 2017, 広島大学 東千田未来創生センター, 平成 29 年 9 月 4-5 日
2. 笠井秀隆, X-ray Electron Density Investigation of Weak Interlayer Interaction in TiS₂, 平成 29 年度日本結晶学会年会、JMS アステールプラザ (広島市) 平成 29 年 11 月 23-24 日

3. 出口裕佳”量子結晶学によるダイヤモンドの精密構造決定” 平成 29 年度日本結晶学会年会、JMS アステールプラザ（広島市）平成 29 年 11 月 23-24 日
4. 中村篤”熱電材料テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の Zn 置換によるディスオーダー構造” 平成 29 年度日本結晶学会年会、JMS アステールプラザ（広島市）平成 29 年 11 月 23-24 日
5. Venkatesha Hathwar, “Unravelling low-temperature crystal structures of thermoelectric materials, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ”, 平成 29 年度日本結晶学会年会、JMS アステールプラザ（広島市）平成 29 年 11 月 23-24 日
6. 西堀 英治 “放射光 X 線粉末回折による確度の高い構造因子の計測および未知構造決定” 平成 29 年度日本結晶学会年会、JMS アステールプラザ（広島市）平成 29 年 11 月 23-24 日（学術賞受賞講演）
7. 笠井秀隆 “超臨界水熱合成によるナノ粒子生成のその場観察” 第 31 回放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム つくば国際会議場、つくば、平成 30 年 1 月 10 日

<修士論文>

1. 小沢帆太郎：「X 線散乱に基づくナノ粒子の原子配列解析法の開発」（数理工学物質科学研究科物理学専攻，修士論文，2018.3）
2. 唐津秀一：「スキルミオン発現物質 Cu_2OSeO_3 の相転移と結晶構造」（数理工学物質科学研究科物理学専攻，修士論文，2018.3）
3. 中村篤：「硫化銅鉍物熱電材料 $\text{Cu}_{12}(\text{Sb}/\text{As})_4\text{S}_{13}$ に Zn 置換がもたらす構造物性相関」（数理工学物質科学研究科物理学専攻，修士論文，2018.3）

<外部資金>

1. 平成 28 年～平成 29 年度 公益財団法人カシオ科学振興財団 研究助成「粒子内原子配列の実空間モデリングによる階層構造科学の創成」500 万円 代表者 西堀 英治
2. 平成 28 年～平成 29 年度 公益財団法人住友電工グループ社会貢献基金 「金属材料の電子密度分布からの機能構造相関抽出法の開発」110 万円 代表者 西堀 英治
3. 平成 28 年～平成 29 年度 科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究「弾性・非弾性散乱データ同時解析による計測物質科学の創成」270 万円 代表者 西堀 英治
4. 平成 29 年～平成 30 年度 日本学術振興会・二国間交流事業共同研究「先端量子ビームによるエネルギー材料の構造科学研究」500 万円 代表者 西堀 英治
5. 平成 29 年～平成 30 年度 科学研究費補助金・新学術領域研究(公募研究)「先端 X 線利用による回折結晶学の再構築」290 万円 代表者 西堀 英治

<受賞>

1. 平成 29 年 11 月 23 日 日本結晶学会学術賞「放射光 X 線粉末回折による確度の高い構造因子の計測および未知構造決定」 西堀 英治